

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-183845

(43)Date of publication of application : 30.06.1992

(51)Int.Cl.

C23C 4/04  
// C21C 5/46

(21)Application number : 02-313316

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 19.11.1990

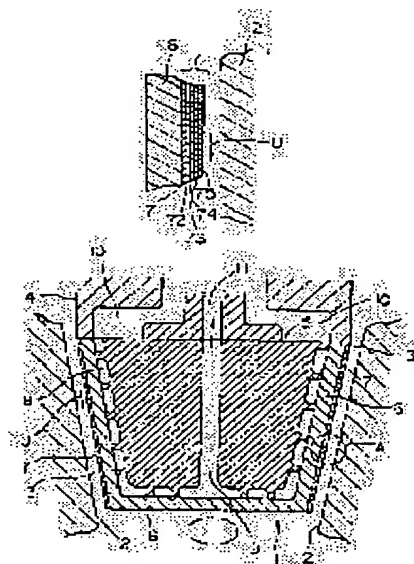
(72)Inventor : NASU TOSHIYUKI  
SATO HIROYUKI  
MOCHIZUKI TOMOTOSHI  
MATSUI KUNIO  
YUKI MASAHIRO

## (54) HEAT RESISTING BODY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the heat resistance and oxidation resistance of the heat resisting body to be obtained by forming a film which consists of a specific alloy containing Fe, Ni, Co, Cr, Al, etc., and excellent in heat resistance and adhesive strength, zirconia-base ceramics, etc., on a base material.

**CONSTITUTION:** This heat resisting body 1 is constituted of an undercoat layer 71 formed on the surface of a metallic base material 6, intermediate layers 72-74, and a top coat layer 75 of zirconia-base ceramics formed on the above layers 72-74. The above undercoat layer 71 consists of an alloy having a composition represented by MCrAlX (where M means one or more elements among Fe, Ni, and Co and X means one or more elements selected from Y, Hf, Sc, Ce, etc.). Further, the above intermediate layers 72-74 consist of a mixture of the above alloy 71 and the above ceramics 75, and the mixing ratio of the alloy 71 is successively reduced from the undercoat layer 71 side toward the top coat layer 75.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-183845

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>  
 C 23 C 4/04  
 // C 21 C 5/46

識別記号  
 1 0 1

庁内整理番号  
 6919-4K  
 7619-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)6月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 耐熱体

⑯ 特 願 平2-313316

⑰ 出 願 平2(1990)11月19日

⑱ 発 明 者 那 須 敏 幸 東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島播磨重工業株式  
 会社東京第二工場内  
 ⑱ 発 明 者 佐 藤 博 之 神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石川島播磨重工業  
 株式会社横浜第二工場内  
 ⑱ 発 明 者 望 月 智 俊 神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石川島播磨重工業  
 株式会社横浜第二工場内  
 ⑲ 出 願 人 石川島播磨重工業株式 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
 会社  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名  
 最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐熱体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属製の母材の表面に形成されたMCrAlXなる組成の合金からなるアンダーコート層と、このアンダーコート層上に形成されたジルコニア基セラミックスとMCrAlXなる組成の合金との混合物からなる中間層と、この中間層上に形成されたジルコニア基セラミックスからなるトップコート層とからなることを特徴とする耐熱体。

(ただし、前記元素MはFeとNiとCoのうち1種または2種以上を示し、元素XはY, Hf, Sc, Ce, La, Th, Si, Ta, Ptのうち1種または2種以上を示す。)

(2) 中間層を構成する混合物におけるMCrAlXなる組成の合金の配合率がアンダーコート層側からトップコート層側に向かって順次減少するように配合されてなることを特徴とする請求項1記載の

耐熱体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

この発明は、半凝固スラリー製造装置用の攪拌子、熔鉱炉の羽口、冷却板、電気炉の水冷壁、マッドガンのノズル、転炉用ランス、回転ディスク式粉末製造装置用ディスクなどのように、高温の溶湯と接触する箇所に設けられる耐熱体に関するものである。

## 【従来の技術】

従来、熔鉱炉の羽口などにおいて、その溶損および摩耗を減少させるための耐熱構造として、水冷構造の銅製羽口の表面にNi基またはCo基の自溶性合金をアンダーコートとして溶射法により形成し、その上にニッケルやクロムといった金属とジルコニア基セラミックスとの混合物からなる中間層を溶射法により形成し、その上にジルコニア基セラミックスからなるトップコート層を溶射法により形成したものが知られている。

そして、前記のNi基自溶性合金の一例として、

65～90重量%のNiと、10～35重量%のCrと、1.5～4.5重量%のBとからなるものが知られている。更に前記Co基自溶性合金の一例として、40～60重量%のCoと、19～21重量%のCrと、1.5～4.5重量%のSiと、1.5～4.5重量%のBとからなるものが知られている。更に前記の耐熱構造にあっては、自溶性合金のアンダーコートを溶射により形成した後に、1000℃に近い高温でフュージングと称される加熱溶融処理を行って母材とアンダーコートとの密着性を高めるようにしている。

【 発明が解決しようとする課題 】

前記従来の耐熱構造に用いられるNi基あるいはCo基の自溶性合金は、溶射後1000℃に近い高温でフュージングする必要があるために、自溶性合金が溶射された母材の熱変形が起り、熱により母材の材質が劣化するという問題があった。

前記自溶性合金のアンダーコートにあっては、前記フュージング処理を施すことにより母材に対する密着性が大きくなるが、このフュージング処

特開平 4-183845(2)

理によってアンダーコート中の気孔が消滅するために、加熱と冷却が繰り返された場合のサーマルショックに対する気孔のクッション作用が小さくなり、アンダーコートと中間層との間で熱膨張に起因する剥離が起りやすい問題があった。

更に、前記自溶性合金のアンダーコートと、中間層と、セラミック製のトップコートとの間での熱膨張係数の差異自体が大きいために、前記サーマルショックで各層境界部分に応力の集中が起り、層間剥離が起り易い問題があった。

本発明は前記課題を解決するためになされたもので、耐熱性、耐酸化性、母材との密着性に優れたMCrAlX合金を用い、加熱と冷却が繰り返されることに起因するサーマルショックに対して強く、クラックを生じない耐熱体を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

請求項1に記載した発明は前記課題を解決するために、金属製の母材の表面に形成されたMCrAlXなる組成の合金からなるアンダーコート層

-3-

と、このアンダーコート層上に形成されたジルコニア基セラミックスとMCrAlXなる組成の合金との混合物からなる中間層と、この中間層上に形成されたジルコニア基セラミックスからなるトップコート層とからなるようにしたものである。

(ただし、前記元素Mは、FeとNiとCoのうち、1種または2種以上を示し、元素Xは、Y、Hf、Sc、Ce、La、Th、Si、Ta、Ptのうち、1種または2種以上を示す。)

請求項2に記載した発明は前記課題を解決するために、中間層を構成する混合物におけるMCrAlXなる組成の合金の配合率がアンダーコート層側からトップコート層側に向かって順次減少するように配合してなるものである。

【 作用 】

アンダーコート層として用いるMCrAlXなる組成の合金は、耐熱性、耐酸化性に優れ、母材との密着性も優れている。前記の成分においてCrとAlは保護性の酸化皮膜を形成する成分、元素Xは保護性酸化皮膜の補強成分で強固な維持機能

を有するものであって、Y、Hf、Sc、Ce、La、Th、Si、Ta、Ptの内から選択される。

前記アンダーコート層はフュージング処理が不要であるので、従来問題となっていたフュージング処理に伴う母材の変形、材質の劣化がなくなる。また、フュージング処理が不要であるために、アンダーコート層内に気孔が残存し、この気孔によってクッション作用が奏されて熱応力が緩和される。

更に、中間層に含まれるMCrAlX合金の配合率をアンダーコート層側からトップコート層側にかけて順次減少させたものでは、アンダーコート層から中間層を経てトップコート層に至る部分の熱膨張率が順次なめらかに変化するので、加熱冷却が繰り返され付加された場合に作用する熱応力を抑制することができる。

【 実施例 】

第1図と第2図は本発明を半凝固スラリー製造装置用攪拌子に適用した場合の一実施例を示すもので、図中符号1は円錐台状の攪拌子であって、この攪拌子1は耐火レンガ製の固定壁2によって

-5-

-272-

-6-

形成された鉄の溶湯導入用の流通路3の内部に設けられている。この攪拌子1は、符号4で示す支持部材によって支持され、支持部材4は図示略の駆動系に接続されていて、攪拌子1はその周回りに回転自在に支持されている。

前記攪拌子1は、銅あるいは銅合金からなる逆円錐台状の内筒部5と、この内筒部5の側面と底面とを覆って形成された外筒部6と、外筒部6の側面を覆って形成された皮膜層7とから構成されている。ここで前記内筒部5と外筒部6とを銅あるいは銅合金製としたのは、熱伝導性を良くするためであるが、熱伝導性に優れた金属材料であれば、その他の金属材料を用いて内筒部5と外筒部6を形成しても良い。

前記内筒部5の側面には、螺旋状の冷却水の供給路8が内筒部5の側面のほぼ全部にわたって形成され、内筒部5の中心部には排水路9が貫通状態で形成されていて、内筒部5の底部で供給路8と排水路9が接続されて連通されている。なお、前記支持部材4の内部には、内筒部5の供給路8

に接続された導水路10と内筒部5の排水路9に接続された排水路11が形成されていて、支持部材4の導水路10から冷却水を導入することで、攪拌子1を冷却できるようになっている。

前記皮膜層7は5層構造であって、第2図に示す如く外筒部6に近い側から順にアンダーコート層71と第1中間層72と第2中間層73と第3中間層74とトップコート層75とから構成されている。

前記アンダーコート層71は、MCrAlX(ただし、前記元素Mは、FeとNiとCoのうち、1種または2種以上を示し、元素Xは、Y、Hf、Sc、Ce、La、Th、Si、Ta、Ptのうち、1種または2種以上を示す。)なる組成の合金からなる。より具体的には、FeCrAlY系、NiCrAlY系、NiCoCrAlY系、NiCoCrAlSiY系、NiCoCrAlYHfSi系の合金などを使用することができ、その一例であるNiCrAlYを例示するならば、Ni-16%Cr-6%Al-0.8%Y(重量%、以下同じ)などである。前記元素のうち、元

-7-

-8-

素M(Fe、Ni、Co)は主要成分であり、CrとAlは保護性の酸化皮膜を形成するための成分であって、元素X(Y、Hf、Sc、Ce、La、Th、Si、Ta、Pt)は前記保護性酸化皮膜の補強成分であり、保護性酸化皮膜の強固な維持機能を発揮する。前記アンダーコート層71の厚さは0.2mm程度とするが、これ以上厚く形成しても差し支えない。

前記中間層72、73、74は、前記組成のNiCrAlY合金とジルコニア基セラミックスとの混合物からなるものである。ここで用いるジルコニア基セラミックスは、8%のイットリアで部分安定化したジルコニア(ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)である。ただし、前記第1中間層72においては、NiCrAlY合金を75%混合してなり、第2中間層73においては、NiCrAlY合金を50%混合してなり、第3中間層74においては、NiCrAlY合金を25%混合してなる混合物である。これらの各中間層72、73、74の厚さは0.2mm程度とするが、これ以上厚く形成しても差し支えない。

前記トップコート層75は、前記組成のジルコニア基セラミックスのみからなり、その厚さは、0.2mm程度とする。ここでジルコニア基セラミックスを用いてジルコニア単体のセラミックスを用いない理由は、ジルコニア単体のセラミックスが温度により体積変化を伴う相変化を起こし、熱サイクルに弱いからである。そこでジルコニアを特定の物質で部分安定化することで熱サイクルに強くすることができる。その一例として、前記したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による部分安定化ジルコニアの他に、MgOやCeO<sub>2</sub>で部分安定化したジルコニア基セラミックスを用いても良いのは勿論である。

以上の構成により皮膜層7にあっては、その内側のアンダーコート層71がMCrAlXなる組成の合金製であって最も熱膨張率が高く、第1中間層72、第2中間層73、第3中間層74の順にMCrAlXなる組成の合金の配合率が少なくなり、セラミックの配合率が高くなっているため、この順に熱膨張率がなだらかに低下し、セラミック製のトップコート層75が最も低い熱膨張率を示す

ようになっている。

前記構造の皮膜層 7 を外筒部 6 上に形成して耐熱体を得るには、外筒部 6 の周面を清浄化した後にショットブラスト法などの処理法にて表面を荒らし、その後にプラズマ溶射装置によってアンダーコート層 7 1 と各中間層 7 2, 7 3, 7 4 とオーバーコート層 7 5 を順次プラズマ溶射する処理を行って皮膜層 7 を形成すれば良い。なお、前記アンダーコート層 7 1 の形成後、従来必要であったフュージング処理は行わないものとする。このフュージング処理を行わないならば、内筒部 5 と外筒部 6 の熱変形が生じないとともに、内筒部 5 と外筒部 6 の材質劣化も生じない。

次に前記皮膜層 7 が形成された撹拌子 1 の作用と皮膜層 7 が奏する作用について説明する。

撹拌子 1 と固定壁 2 との間に形成されている流通路 3 は、1600℃程度に加熱された鉄の溶湯 U が通過する流路となる。この際に撹拌子 1 はその周回りに回転して流通路 3 を通過する溶湯 U を撹拌する。そして、撹拌子 1 の内部の供給路 8 に

#### 特開平 4-183845(4)

は図示略の冷却水供給部から支持部材 4 の導水路 10 を介して冷却水が供給され、冷却水は排水路 9 を介して支持部材 4 の排水路 11 から冷却水供給部に戻されて循環する。このようにして供給路 8 と排水路 9 を流動する冷却水によって撹拌子 1 が冷却される。

流通路 3 を通過する間に鉄の溶湯 U は撹拌子 1 によって加熱されて部分的に凝固した状態(半凝固スラリーの状態)となって流通路 3 を通過し、図示しない成型装置によって成型される。この加熱時に皮膜層 7 は鉄の溶湯 U と接触することにより温度が急上昇し、溶湯 U が流出した後は温度が急速に低下し、次の溶湯 U が供給されると再び急加熱されるというように、加熱冷却サイクルが繰り返し加えられる。

このような過酷な熱サイクルを受けた場合であっても、撹拌子 1 の外周部に耐熱性の高い皮膜層 7 が形成されているために、撹拌子 1 が損傷することはない。即ち、皮膜層 7 は、基部に MCrAlX なる組成の合金のアンダーコート層 7 1 を有して

-11-

-12-

いるが、フュージング処理が施されていないために、アンダーコート層 7 1 の内部に存在する多数の気孔がクッション作用を発揮してアンダーコート層 7 1 まわりの層での剥離が防止される。また、アンダーコート層 7 1 と第 1 中間層 7 2 と第 2 中間層 7 3 と第 3 中間層 7 4 の順に MCrAlX なる合金の含有量が減少し、熱膨張率がなだらかに低下しているので、アンダーコート層 7 1 からトップコート層 7 5 までの間の層間の熱応力が緩和されるので各層でのクラック発生が抑制される。また、このクラック発生の抑制効果はアンダーコート層 7 1 に存在する気孔によるクッション効果も加わって有効に作用する。

なお、前記実施例においては、中間層を 3 層構造としたが、中間層は複数層の構造であれば何層構造でも差し支えない。また、中間層 3 を溶射法によって形成する際に、1 回の連続溶射によって中間層を形成することとし、連続溶射の間に溶射する混合物の配合比を順次変更するようにして中間層を連続的に形成するならば、境界のない中間

層であって連続的に MCrAlX 合金組成の変位する皮膜層を形成することができ、このような構造の皮膜層を用いて耐熱体を形成しても良い。

なおまた、本発明の構造は、前記実施例の撹拌子 1 に限らず、熔鉱炉の羽口、冷却板、電気炉の水冷壁、マッドガンのノズル、転炉用ランス、回転ディスク式粉末製造装置用ディスクなどのように、高温の溶湯と接触する箇所に設けられる耐熱体の構造として広く適用しても良いのは勿論である。

ところで、前記実施例の構造を実際の撹拌子に採用してその耐用性について評価試験を行ったところ、目視可能なクラック発生までのチャージ回数が、従来技術に記載した構造の撹拌子では 2 回であったものが、前記実施例の構造の撹拌子では 6 回以上まで使用に耐えるものとなった。

#### 【発明の効果】

以上説明したように本発明は、母材上に、耐熱性と耐酸化性に優れ、母材との密着性にも優れた MCrAlX なる組成の合金のアンダーコート層を

-13-

—274—

-14-

## 特開平 4-183845(5)

形成するので、耐熱性と耐酸化性に優れた耐熱体を得ることができる。また、MCrAlXなる組成の合金のアンダーコート層はフュージング処理が不要であるので、従来問題となっていたフュージング処理に伴う母材の変形、材質の劣化がなくなる。また、フュージング処理が不要であるために、溶射時に形成されたアンダーコート層内の気孔が残存し、この気孔によってクッション作用が奏されて熱応力が緩和される。

また、アンダーコート層とトップコート層との間に形成される中間層に含まれるMCrAlX合金の配合率をアンダーコート層側からトップコート層側にかけて順次減少させたものでは、アンダーコート層から中間層を経てトップコート層に至る部分の熱膨張率が順次変化するので、加熱冷却が繰り返し付加された場合に作用する熱応力を抑制することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す断面図、第2図は第1図のA部分の拡大断面図である。

1…担持子、2…固定壁、3…流通路、4…支持部材、5…内筒、6…外筒、7…皮膜層、8…流通路、9、11…排水路、71…アンダーコート層、72…第1中間層、73…第2中間層、74…第3中間層、75…トップコート層、U…溶湯。

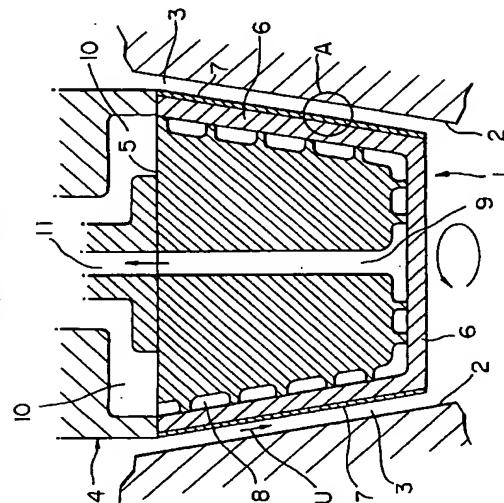
出願人 石川島播磨重工業株式会社

代理人 志賀 正

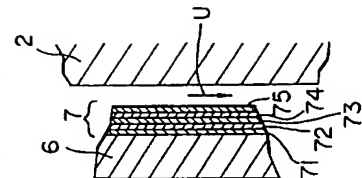
代理人 渡辺

代理人 成瀬 重

第1図



第2図



特開平 4 - 183845(6)

第 1 頁の続き

⑦発 明 者	松 井	邦 雄	神奈川県横浜市磯子区新中原町 1 番地 石川島播磨重工業株式会社技術研究所内
⑧発 明 者	結 城	正 弘	神奈川県横浜市磯子区新中原町 1 番地 石川島播磨重工業株式会社技術研究所内